

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>B41M 3/14, B42D 15/00, 15/10, G07D 7/00, G06K 19/14, G09F 3/00</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/38701</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. August 1999 (05.08.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00594		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 29. Januar 1999 (29.01.99)		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 198 04 021.0 2. Februar 1998 (02.02.98) DE			
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): GIESECKE & DEVRIENT GMBH [DE/DE]; Prinzregentenstrasse 159, D-81677 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAULE, Wittich [DE/DE]; Lindacher Weg 13, D-82275 Emmering (DE). SCHWENK, Gerhard [DE/DE]; Primelstrasse 106, D-82178 Puchheim (DE). STENZEL, Gerhard [DE/DE]; Fichtenstrasse 88, D-82110 Germering (DE).			
(74) Anwalt: KLUNKER, SCHMITT-NILSON, HIRSCH; Winzerstrasse 106, D-80797 München (DE).			
(54) Title: PRINTED DOCUMENT HAVING A VALUE AND COMPRISING A LUMINESCENT AUTHENTICITY FEATURE BASED ON A HOST LATTICE			
(54) Bezeichnung: BEDRUCKTES WERTDOKUMENT MIT EINEM LUMINESZIERENDEN ECHTHEITSMERKMAL AUS WIRTS-GITTER			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a printed document having a value and comprising at least one authenticity feature in the form of a luminescent substance on the basis of a host lattice doped with at least one rare-earth metal. The host lattice absorbs essentially in the entire visible spectrum, can be excited in significant parts of the visible spectrum and is at least partly transparent at least in the wavelength range ranging from 0.8 <math>\mu\text{m}</math> to 1.1 <math>\mu\text{m}</math>. The host lattice also contains chromium as absorbing substance at a concentration which is such that it enhances the emission of the luminescent substance. The rare-earth metal emits in the wavelength range ranging from 0.8 <math>\mu\text{m}</math> to 1.1 <math>\mu\text{m}</math>.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Wertdokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotiertem Wirtsgitter. Das Wirtsgitter absorbiert im Wesentlichen im gesamten sichtbaren Spektralbereich, ist in wesentlichen Teilen des sichtbaren Spektralbereichs anregbar und zumindest im Wellenlängenbereich zwischen 0,8 <math>\mu\text{m}</math> und 1,1 <math>\mu\text{m}</math> wenigstens teilweise transparent. Zudem enthält das Wirtsgitter als absorbierende Substanz Chrom in einer solchen Konzentration, dass eine Verstärkung der Emission der lumineszierenden Substanz auftritt. Das Seltenerdmetall emittiert im Wellenlängenbereich von 0,8 <math>\mu\text{m}</math> und 1,1 <math>\mu\text{m}</math>.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

BEDRUCKTES WERTDOKUMENT MIT EINEM LUMINESZIERENDEN ECHTHEITSMERKMAL AUS WIRTS-  
GITTER

Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Werdokument mit zumindest einem  
Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz mit wenigstens  
5 einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter.

Die Absicherung von Werdokumenten mittels lumineszierender Substanzen  
ist bereits seit langem bekannt. Auch die Verwendung von Seltenerdmetall-  
10 len wurde in diesem Zusammenhang bereits diskutiert. Sie haben den Vor-  
teil, dass sie im infraroten Spektralbereich schmalbandige Emissionslinien  
aufweisen, die besonders charakteristisch sind und deshalb von Emissions-  
linien anderer Stoffe messtechnisch gut unterscheidbar sind. Bei diesen Lu-  
mineszzenzstoffen auf der Basis von Seltenerdmetallen handelt es sich übli-  
cherweise um mit einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter. Zum Nach-  
15 weis dieses Lumineszenzstoffs wird er einer Lichtquelle ausgesetzt, deren  
Emissionsspektrum mit dem Anregungsspektrum des Seltenerdmetalls  
weitgehend überlappt und die dadurch induzierte Emission des Lumines-  
zenzstoffs selektiv erfasst.

20 Um die Emissionsintensität des Lumineszenzstoffes zu erhöhen, wurde auch  
bereits vorgeschlagen, co-aktivierte Leuchtstoffe zu verwenden. Sie enthal-  
ten die beiden Seltenerdmetalle Neodym (Nd) und Ytterbium (Yb) als Akti-  
vator. In diesem Fall wird das Nd mittels einer GaAs-Diode im Bereich von  
800 nm selektiv angeregt, das die absorbierte Energie mit einem hohen Wir-  
25 kungsgrad an das Yb überträgt und damit die Emission des Yb induziert.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein Werdokument mit einer  
lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotier-  
ten Wirtsgittern zur Verfügung zu stellen, die im sichtbaren Spektralbereich  
30 anregbar ist und eine hohe Emissionsintensität im nahen IR-Spektralbereich  
aufweisen.

Die Lösung dieser Aufgabe ergibt sich aus den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Die Erfindung geht von dem Grundgedanken aus, dass die Emissionsintensität erhöht werden kann, wenn das Wirtsgitter selbst absorbierende Bestandteile aufweist, die breitbandig absorbieren und die diese Energie mit einem hohen Wirkungsgrad auf die lumineszierenden Seltenerdmetalle übertragen. Vorzugsweise werden hierfür Gitter eingesetzt, die einerseits im gesamten visuellen Spektralbereich absorbieren, die aber andererseits bereits im nahen IR-Spektralbereich weitgehend transparent sind. Dies hat den Vorteil, dass für die Anregung der Lumineszenzstoffe starke Lichtquellen, wie Halogen-, Xenon-, Bogen- oder Blitzlampen verwendet werden können. Gleichzeitig soll das Wirtsgitter im Bereich der Emissionsbande des Lumineszenzstoffs optisch transparent sein. Gemäß der Erfindung liegt dieser Bereich im nahen IR-Spektralbereich zwischen 0,8  $\mu\text{m}$  und 1,1  $\mu\text{m}$ , so dass ein relativ breites, nichtabsorbierendes „Fenster“ vorliegt, in dem die verschiedensten Emissionsspektren umgesetzt werden können.

Das erfindungsgemäße Wirtsgitter enthält als absorbierenden Bestandteil Chrom. Als Seltenerdmetall können hierbei Ytterbium, Praseodym oder Neodym eingesetzt werden. Das Wirtsgitter kann auch mehrere Seltenerdmetall-Dotierungen aufweisen.

Vorzugsweise weist das Wirtsgitter eine Granat- oder Perovskitstruktur auf.

Die absorbierenden Wirtsgitterbestandteile können teilweise durch das nichtabsorbierende Aluminium ersetzt werden. Über den Anteil an Aluminium lässt sich die Absorption und damit die Helligkeit der lumineszieren-

den Substanz steuern. Derartige Lumineszenzstoffe können daher auch als Zusatzstoffe für hellere Druckfarben eingesetzt werden.

Weitere Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung werden im Folgenden anhand der Figur und der Beispiele erläutert:

Fig. 1           Anregungsspektrum eines erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffes,

10   Fig. 2           Spektrum einiger Lichtquellen,

Fig. 3           Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Yb-dotierten Lumineszenzstoffes,

15   Fig. 4           Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Pr-dotierten Lumineszenzstoffes,

Fig. 5           Emissionsspektrum eines erfindungsgemäßen Nd-dotierten Lumineszenzstoffes,

20

Fig. 6           erfindungsgemäßes Sicherheitselement im Querschnitt.

Fig. 1 zeigt das Anregungsspektrum eines erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffes. Dieser Lumineszenzstoff besteht aus einem mit zumindest einem Seltenerdmetall dotiertem, chromhaltigen Wirtsgitter. Das Wirtsgitter absorbiert fast im gesamten sichtbaren Spektralbereich. Durch diese sehr breitbandige Absorption des Wirtsgitters werden die in diesem Bereich liegenden Linien der Seltenerdmetall-Dotierungen unterdrückt. Gleichzeitig findet ein Energieübertrag des Wirtsgitters auf die Seltenerdmetall-

Dotierung statt, durch welche die Emission des Lumineszenzstoffes induziert wird. Auf diese Weise erfolgt eine im Vergleich zur schmalbandigen, gezielten Anregung einzelner Emissionslinien wesentlich effektivere Anregung der Seltenerdmetalle, was auch zu höheren Emissionsintensitäten führt.

Die breitbandige Absorption des Gitters hat darüber hinaus den Vorteil, dass für die Anregung der Lumineszenzstoffe starke Lichtquellen, wie beispielsweise Blitzlampen verwendet werden können, die ebenfalls im gesamten sichtbaren Spektralbereich Strahlung aussenden.

In Fig. 2 ist das Spektrum einer solchen Blitzlampe mit dem Bezugszeichen 1 dargestellt. Das Spektrum 1 der dargestellten Blitzlampe reicht kontinuierlich vom UV-Spektralbereich bis in den IR-Spektralbereich. In manchen Fällen kann es auch sinnvoll sein, den Lumineszenzstoff lediglich mit Licht aus dem sichtbaren Spektralbereich zu beleuchten. In diesem Fall bietet sich eine Beleuchtung mit Leuchtdioden entsprechender Wellenlänge an. Leuchtdioden weisen im Allgemeinen ein schmalbandiges Spektrum auf, so dass zur Abdeckung des gesamten sichtbaren Spektralbereichs mehrere Leuchtdioden notwendig sind. In Fig. 2 sind die Spektren 2, 3, 4 einer grünen, orangenen und roten Leuchtdiode gezeigt, die sich gerade überlappen, so dass der gesamte sichtbare Spektralbereich abgedeckt wird.

In Fig. 3, 4 und 5 sind die Emissionsspektren einzelner, erfindungsgemäßer Lumineszenzstoffe dargestellt.

Fig. 3 zeigt das Emissionsspektrum eines Pr-dotierten Wirtsgitters. Das Spektrum reicht von ca. 0,9  $\mu\text{m}$  bis ca. 1,08  $\mu\text{m}$ . Es weist eine sehr charakteristi-

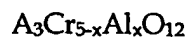
sche Zahl von Emissions-Peaks auf, die sehr gut als Echtheitsmerkmal ausgewertet werden können.

Fig. 4 zeigt das charakteristische Spektrum eines mit Nd-dotierten Wirtsgitters. Dieses Spektrum weist zwei relativ starke Emissions-Peaks im Wellenlängenbereich von ca. 0,9  $\mu\text{m}$  und knapp unterhalb von 1,1  $\mu\text{m}$  auf. Ein etwas kleinerer Peak befindet sich zudem im Wellenlängenbereich von 0,95  $\mu\text{m}$ .

Das in Fig. 5 dargestellte Spektrum eines Yb-dotierten Wirtsgitters ist dagegen sehr symmetrisch und zeigt lediglich einen Peak, dessen Maximum bei einer Wellenlänge von 1  $\mu\text{m}$  liegt.

All diesen erfindungsgemäßen Gittern ist gemeinsam, dass sie im nahen infraroten, d.h. im Bereich zwischen 0,8  $\mu\text{m}$  und 1,1  $\mu\text{m}$  eine sehr auffällige Lumineszenzemission zeigen. Obwohl alle drei Emissionsspektren im selben Spektralbereich angeordnet sind, unterscheiden sie sich so eindeutig voneinander, dass eine messtechnische Differenzierung gut möglich ist.

Um eine möglichst hohe Effektivität der Seltenerdmetalle zu gewährleisten, werden im Falle einer Granatstruktur Wirtsgitter mit der allgemeinen Formel



verwendet, worin A für ein Element aus der Gruppe Scandium (Sc), Yttrium (Y), der Lanthanide und der Actinide steht und der Index x die Bedingung  $0 < x < 5$  erfüllt. Vorzugsweise bewegt sich der Index x im Bereich von 0,3 und 2,5.



Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffes in einer Granatstruktur lautet



5

worin D für Neodym, Praseodym oder Ytterbium steht und der Index z die Bedingung  $0 < z < 1$  erfüllt.

10 Liegt das Wirtsgitter in einer Perovskitstruktur vor, so lässt sich diese durch die allgemeine Formel



15 beschreiben, worin A für ein Element aus der Gruppe Yttrium, Scandium und der Lanthanide steht.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffes in einer Perovskitstruktur lässt sich durch folgende Formel

20



beschreiben, worin D für eines der Elemente Neodym, Praseodym und Ytterbium steht und der Index z die Bedingung  $0 < z < 1$  erfüllt.

25 Gemäß einer weiteren Ausführungsform können die jeweiligen Wirtsgitter jedoch auch mit mehreren Seltenerdmetallen dotiert werden.

Im Folgenden werden einige Beispiele der erfindungsgemäßen Lumineszenzstoffe näher erläutert.

Beispiel 1:

Herstellung von ytterbium/neodymaktiviertem Yttrium-Chrom-Aluminium-Mischgranat ( $Y_{2,75}Nd_{0,05}Yb_{0,2}Cr_{0,8}Al_{4,2}O_{12}$ ):

5

49,04 g Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ), 1,33 g Neodymoxid ( $Nd_2O_3$ ), 6,22 Ytterbiumoxid ( $Yb_2O_3$ ), 9,6 g Chromoxid ( $Cr_2O_3$ ), 33,81 g Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ) und 100 g entwässertes Natriumsulfat ( $Na_2SO_4$ ) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100 °C erhitzt.

10

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser als Flussmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisen(II)sulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei 100 °C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser vermahlen bis eine mittlere Korngröße von kleiner als 1 µm vorliegt.

15

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver.

20

Beispiel 2:

Herstellung von ytterbiumaktiviertem Yttrium-Chrom-Perovskit ( $Y_{0,85}Yb_{0,15}CrO_3$ ):

25

47,62 g Yttriumoxid ( $Y_2O_3$ ), 37,71 g Chromoxid ( $Cr_2O_3$ ), 14,66 g Ytterbiumoxid ( $Yb_2O_3$ ) und 100 g entwässertes Natriumsulfat ( $Na_2SO_4$ ) werden innig vermischt und im Korundtiegel 20 Stunden auf 1100 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisen(II)sulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei 100 °C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als 1 µm.

Beispiel 3:

Herstellung von neodymaktiviertem Yttrium-Aluminium-Chrom-Mischgranat ( $\text{Y}_{2,91}\text{Nd}_{0,09}\text{Cr}_{1,6}\text{Al}_{3,4}\text{O}_{12}$ ):

51,45 Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 27,14 g Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 19,04 g Chrom(III)oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 2,37 g Neodymoxid ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) und 100 g entwässertes Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100 °C erhitzt.

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisen(II)sulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert, abfiltriert und bei 100 °C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als 1 µm.

Beispiel 4:

5

Herstellung von ytterbiumaktiviertem Yttrium-Aluminium-Chrom-Mischgranat ( $\text{Y}_{2,7}\text{Yb}_{0,3}\text{Cr}_{1,8}\text{Al}_{3,2}\text{O}_{12}$ ):

10

45,92 g Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 24,57 g Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 20,61 g Chrom(III)oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 8,9 g Ytterbiumoxid ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) und 100 g entwässertes Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100 °C erhitzt.

15

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisen(II)sulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert, abfiltriert und bei 100 °C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

20

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als 1 µm.

25 Beispiel 5:

Herstellung von praseodymaktiviertem Yttrium-Aluminium-Chrom-Mischgranat ( $\text{Y}_{2,91}\text{Pr}_{0,09}\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ ):

50,68 g Yttriumoxid ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), 23,59 g Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 23,45 g Chrom(III)oxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 2,29 g Praseodymoxid ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ) und 100 g entwässertes Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) werden innig vermischt und im Korundtiegel 12 Stunden auf 1100 °C erhitzt.

5

Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt zerkleinert, mit Wasser das Flussmittel herausgewaschen, als Nebenprodukt entstandenes Natriumchromat mit Schwefelsäure/Eisen(II)sulfat zu Chrom(III)sulfat reduziert und bei 100 °C an Luft getrocknet. Zur Erzielung einer möglichst hohen Kornfeinheit wird das Pulver anschließend in einer Rührwerkskugelmühle in Wasser entsprechend vermahlen.

10

15

Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man ein hellgrünes Pulver mit einer mittleren Korngröße von kleiner als 1  $\mu\text{m}$ .

20

25

Die lumineszierenden Substanzen können gemäß der Erfindung auf verschiedenste Art und Weise in das Wertdokument eingebracht werden. So können die lumineszierenden Substanzen beispielsweise einer Druckfarbe zugemischt werden, die zusätzlich visuell sichtbare Farbzusätze enthält. Aber auch ein Zumischen der lumineszierenden Substanz zu einer Papiermasse ist möglich. Ebenso können die lumineszierenden Substanzen auf oder in einem Kunststoffträgermaterial vorgesehen werden, welches beispielsweise zumindest teilweise in eine Papiermasse eingebettet wird. Das Trägermaterial kann hierbei die Form eines Sicherheitsfadens, einer Melierfaser oder einer Planchette haben.

Das Kunststoff- oder Papierträgermaterial kann jedoch auch an jedem beliebigen anderen Gegenstand, z.B. im Rahmen von Produktsicherungsmaß-

nahmen befestigt werden. Das Trägermaterial ist in diesem Fall vorzugsweise in Form eines Etiketts ausgebildet. Wenn das Trägermaterial Bestandteil des zu sichernden Gegenstandes ist, wie es bei Aufreißfäden der Fall ist, ist selbstverständlich auch jede andere Formgebung möglich. In bestimmten

5 Anwendungsfällen kann es auch sinnvoll sein, die lumineszierende Substanz als unsichtbare Beschichtung auf dem Wertasche vorzusehen. Sie kann dabei vollflächig oder aber auch in Form von bestimmten Mustern, wie z.B. Streifen, Linien, Kreisen oder auch in Form von alphanummerischen Zeichen vorliegen.

10

Unter der Bezeichnung „Wertdokument“ sind im Rahmen der Erfindung Banknoten, Schecks, Aktien, Wertmarken, Ausweise, Kreditkarten, Pässe und auch andere Dokumente sowie Etiketten, Siegel, Verpackungen oder andere Gegenstände für die Produktsicherung zu verstehen.

15

Fig. 6 zeigt eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Sicherheitselements. Das Sicherheitselement besteht in diesem Fall aus einem Etikett 5, das sich aus einer Papier- oder Kunststoffschicht 6, einer transparenten Abdeckschicht 7 sowie einer Klebstoffschicht 8 zusammensetzt. Dieses Etikett 5 ist über die Kleberschicht 8 mit einem beliebigen Substrat 10 verbunden. Bei diesem Substrat 10 kann es sich um Wertdokumente, Ausweise, Pässe, Urkunden oder dergleichen aber auch um andere zu sichernde Gegenstände, wie beispielsweise CDs, Verpackungen o. ä. handeln.

20

diesem Substrat 10 kann es sich um Wertdokumente, Ausweise, Pässe, Urkunden oder dergleichen aber auch um andere zu sichernde Gegenstände, wie beispielsweise CDs, Verpackungen o. ä. handeln.

25

Der Lumineszenzstoff 9 ist in diesem Ausführungsbeispiel im Volumen der Schicht 6 enthalten. Handelt es sich bei der Schicht 6 um eine Papierschicht, so beträgt die Konzentration an Lumineszenzstoff zwischen 0,05 und 1 Gew. %.

Alternativ könnte der Lumineszenzstoff auch in einer nicht gezeigten Druckfarbe enthalten sein, die auf eine der Etikettenschichten, vorzugsweise auf die Oberfläche der Schicht 6 aufgedruckt wird. Die Konzentration an Lumineszenzstoff in der Druckfarbe bewegt sich in diesem Fall im Bereich von 10  
5 bis 40 Gew. %.

Statt den Lumineszenzstoff in oder auf einem Trägermaterial vorzusehen, das anschließend als Sicherheitselement auf einem Gegenstand befestigt wird, ist es gemäß der Erfindung auch möglich, die lumineszierende Substanz  
10 direkt in das zu sichernde Wertdokument bzw. auf dessen Oberfläche in Form einer Beschichtung vorzusehen.

### Patentansprüche

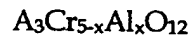
1. Bedrucktes Wertasendokument mit zumindest einem Echtheitsmerkmal in Form einer lumineszierenden Substanz auf der Basis von mit wenigstens  
5 einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter, das im Wesentlichen im gesamten sichtbaren Spektralbereich absorbiert, in wesentlichen Teilen des sichtbaren Spektralbereichs anregbar und zumindest im Wellenlängenbereich zwischen 0,8µm und 1,1µm wenigstens teilweise transparent ist, wobei das Seltenerdmetall im Wellenlängenbereich von 0,8µm und 1,1µm emittiert, und  
10 das Wirtsgitter als absorbierende Substanz Chrom in einer solchen Konzentration enthält, dass eine Verstärkung der Emission der lumineszierenden Substanz auftritt.
2. Bedrucktes Wertasendokument nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
15 dass das Seltenerdmetall Ytterbium, Praseodym oder Neodym ist.
3. Bedrucktes Wertasendokument nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Wirtsgitter nur eine Seltenerdmetall-Dotierung aufweist.
- 20 4. Bedrucktes Wertasendokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Chromkonzentration im Bereich von 2 bis 30 Gew.%, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.% liegt.
- 25 5. Bedrucktes Wertasendokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Seltenerdmetall in einer Konzentration von 0,5 bis 20 Gew.%, vorzugsweise von 0,8 bis 13 Gew.% liegt.



- 14 -

6. Bedrucktes Wertenkument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Wirtsgitter eine Granat- oder Perovskitstruktur aufweist.

- 5 7. Bedrucktes Wertenkument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Granatstruktur durch die allgemeine Formel



10

beschreiben lässt, worin

A für ein Element aus der Gruppe Scandium, Yttrium, Lanthanide, Actinide steht und der Index x die Bedingung  $0 < x < 4,99$  erfüllt.

- 15 8. Bedrucktes Wertenkument nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Index x die Bedingung  $0,3 < x < 2,5$ , vorzugsweise  $0,5 < x < 2$  erfüllt.

9. Bedrucktes Wertenkument nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch die Formel

20



beschrieben wird, worin der Index z die Bedingung  $0 < z < 1$ , vorzugsweise  $0,02 < z < 0,1$  erfüllt.

25

10. Bedrucktes Wertenkument nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch die Formel



- 15 -

beschrieben wird, worin der Index  $z$  die Bedingung erfüllt  $0 < z < 1$ , vorzugsweise  $0,05 < z < 0,3$  erfüllt.

- 5 11. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch die Formel



- 10 beschrieben wird, worin der Index  $z$  die Bedingung  $0 < z < 1$ , vorzugsweise  $0,01 < z < 0,5$  erfüllt.

12. Bedrucktes Wertdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Perovskitstruktur durch die allgemeine Formel
- 15



beschreiben lässt, worin

- 20 A für ein Element aus der Gruppe Yttrium, Scandium oder der Lanthanide steht.

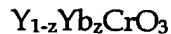
13. Bedrucktes Wertdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch die allgemeine Formel
- 25



beschrieben wird, worin der Index  $z$  die Bedingung  $0 < z < 1$ , vorzugsweise  $0,01 < z < 0,2$  erfüllt.

- 16 -

14. Bedrucktes Werdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch die allgemeine Formel

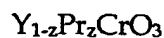


5

beschrieben wird, worin der Index Z die Bedingung  $0 < z < 1$ , vorzugsweise  $0,1 < z < 0,5$  erfüllt.

15. Bedrucktes Werdokument nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz durch die allgemeine Formel

10



beschrieben wird, worin der Index z die Bedingung  $0 < z < 1$ , vorzugsweise  $0,001 < z < 0,1$  erfüllt.

15

16. Bedrucktes Werdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe zugemischt ist, die zusätzlich visuell sichtbare Farbzusätze enthält.

20

17. Bedrucktes Werdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz im Volumen des Werdokuments, welches vorzugsweise aus Papier besteht, zugemischt ist.

25

18. Bedrucktes Werdokument nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz als unsicht-

- 17 -

bare zumindest teilweise Beschichtung auf dem Werdokument vorgesehen ist.

19. Bedrucktes Werdokument nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet,  
5 dass die Beschichtung die Form eines Streifens aufweist.

20. Sicherheitselement, welches zumindest ein Trägermaterial und eine lumineszierende Substanz auf der Basis von mit wenigstens einem Seltenerdmetall dotierten Wirtsgitter aufweist, das im Wesentlichen im sichtbaren  
10 Spektralbereich absorbiert, in wesentlichen Teilen des sichtbaren Spektralbereichs anregbar und zumindest im Wellenlängenbereich zwischen 0,8 µm und 1,1 µm wenigstens teilweise transparent ist, wobei das Seltenerdmetall im Wellenlängenbereich von 0,8 µm und 1,1 µm emittiert, und das Wirtsgitter als absorbierende Substanz Chrom in einer solchen Konzentration ent-  
15 hält, dass eine Verstärkung der Emission der lumineszierenden Substanz auftritt.

21. Sicherheitselement nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz in dem Volumen des Trägermaterials vorgesehen  
20 ist.

22. Sicherheitselement nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz im Trägermaterial in einer Konzentration von 0,01 bis 10 Gew.%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.% vorliegt.  
25

23. Sicherheitselement nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die lumineszierende Substanz in einer auf das Trägermaterial aufgetragenen Schicht vorliegt.

24. Sicherheitselement nach Anspruch 23, dadurch **gekennzeichnet**, dass die lumineszierende Substanz in einer Druckfarbe in einer Konzentration von 0,5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.% vorliegt.

- 5 25. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch **gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial aus Kunststoff besteht.

26. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch **gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial aus Papier besteht.

10

27. Sicherheitselement nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 26, dadurch **gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial als Sicherheitsfaden, Melierfaser, Planchette oder Etikett ausgebildet ist.

1/3

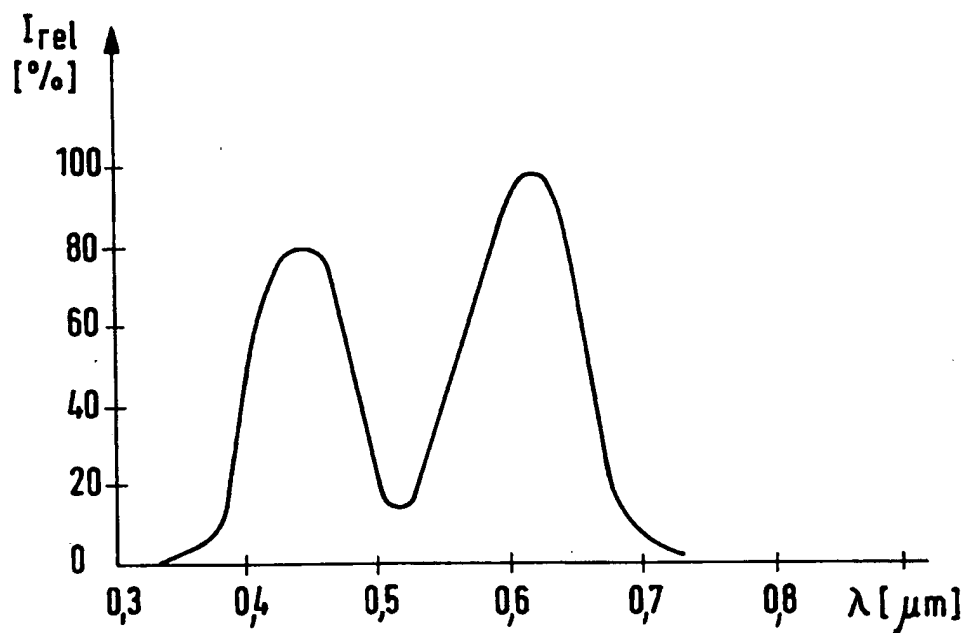


FIG. 1

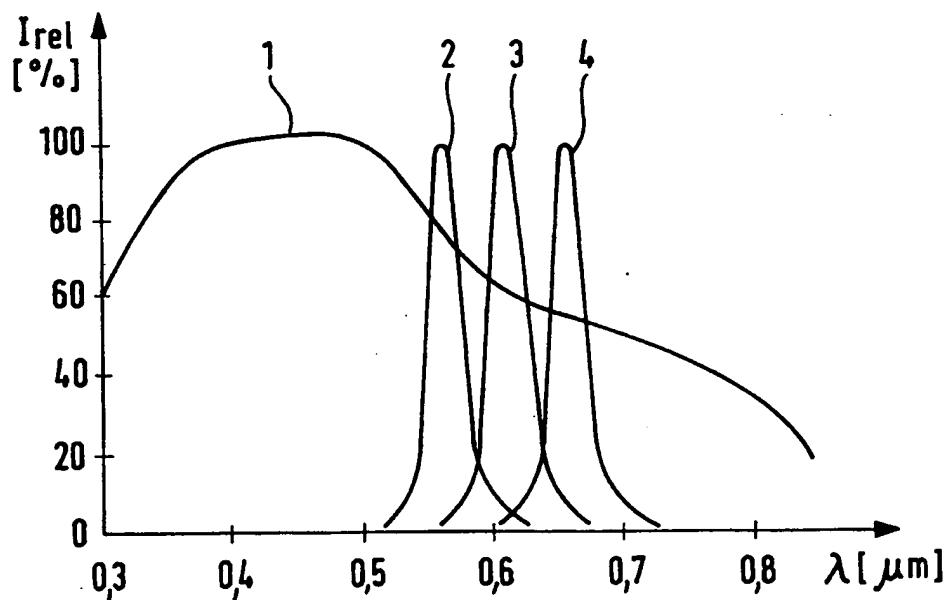


FIG. 2

2/3

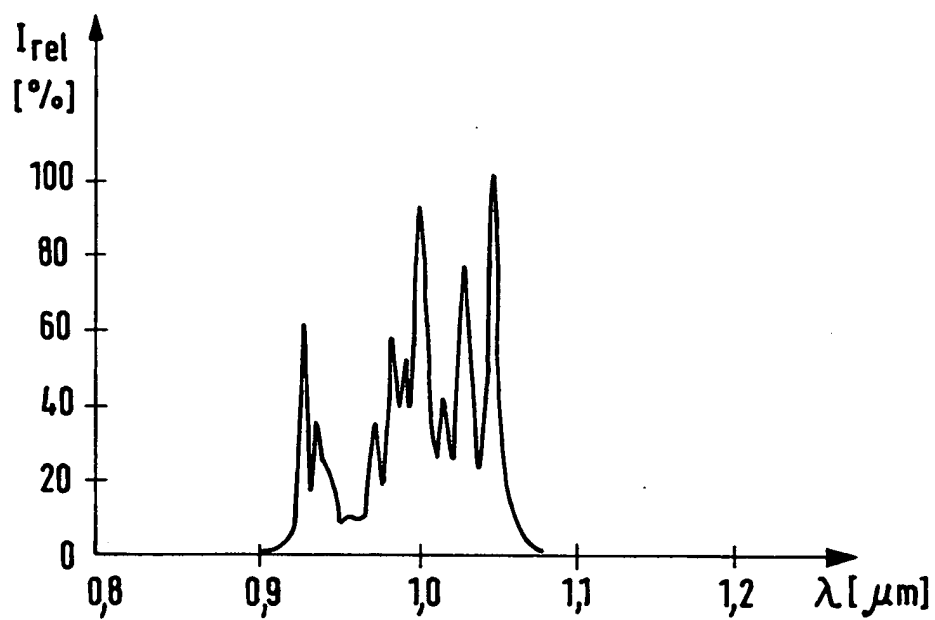


FIG. 3

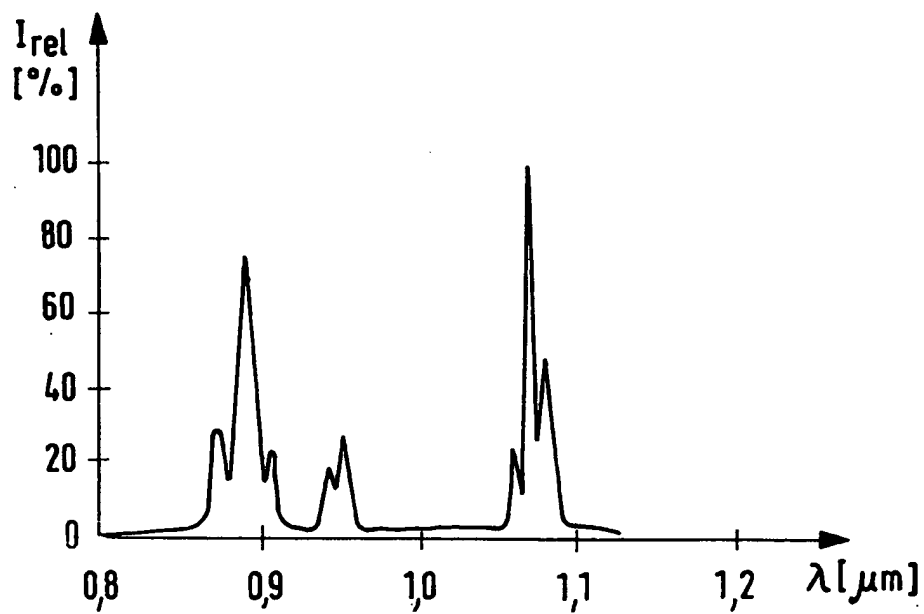


FIG. 4

3/3

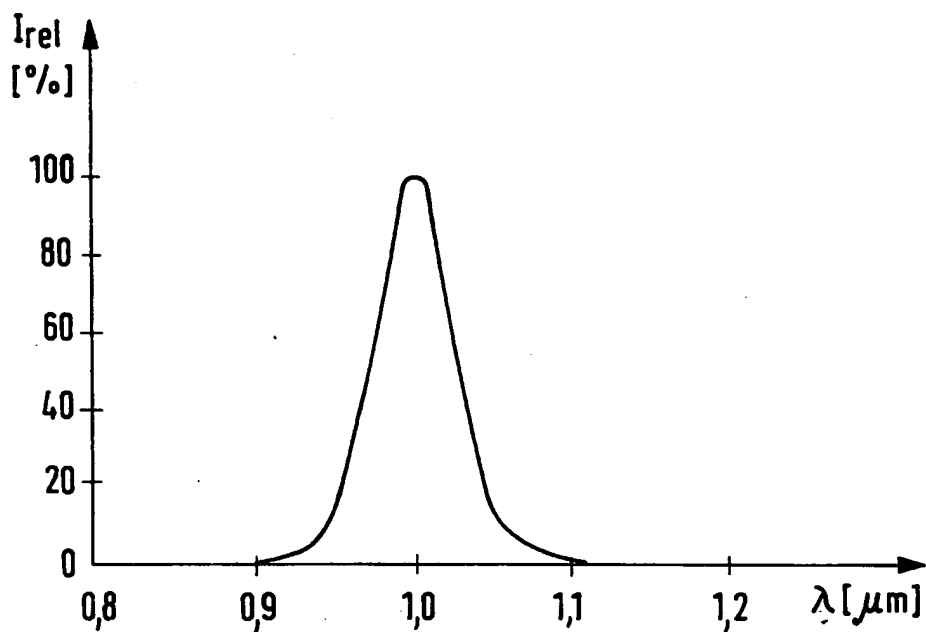


FIG. 5

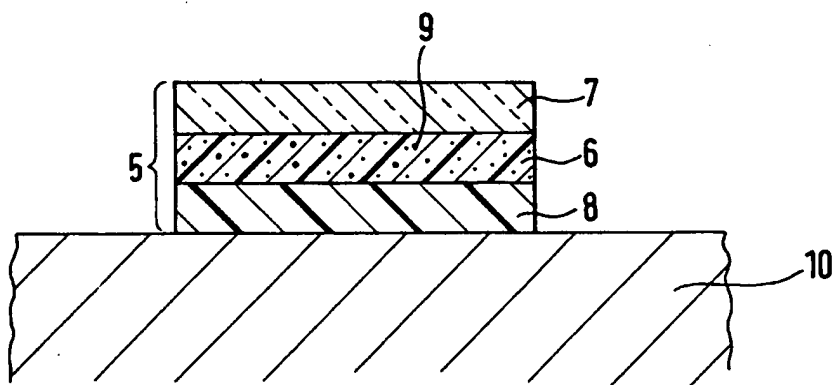


FIG. 6



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/00594

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 B41M3/14 B42D15/00 B42D15/10 G07D7/00 G06K19/14 G09F3/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 B41M B42D G07D G06K G09F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 81 03510 A (GAO GESELLSCHAFT FÜR AUTOMATION UND ORGANISATION MBH) 10 December 1981 see page 6, line 30 - page 7, line 25; claims 1,5,10-19 see page 12, line 18 - page 14, line 9 -----	1-27
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  1 June 1999		Date of mailing of the international search report  09/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Bacon, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8103510 A	10-12-1981	AT 400372 B	27-12-1995
		AT 236684 A	15-04-1995
		AT 377028 B	25-01-1985
		AT 900281 A	15-06-1984
		CH 656656 A	15-07-1986
		CH 659145 A	31-12-1986
		DE 3121484 A	29-04-1982
		EP 0053183 A	09-06-1982
		FR 2484920 A	24-12-1981
		GB 2089385 A, B	23-06-1982
		JP 2012197 B	19-03-1990
		JP 57500922 T	27-05-1982
		SE 450779 B	27-07-1987
		SE 8107670 A	21-12-1981
		US 4451521 A	29-05-1984
		US 4598205 A	01-07-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00594

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 6 B41M3/14 B42D15/00 B42D15/10 G07D7/00 G06K19/14 G09F3/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B41M B42D G07D G06K G09F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 81 03510 A (GAO GESELLSCHAFT FÜR AUTOMATION UND ORGANISATION MBH) 10. Dezember 1981 siehe Seite 6, Zeile 30 - Seite 7, Zeile 25; Ansprüche 1,5,10-19 siehe Seite 12, Zeile 18 - Seite 14, Zeile 9	1-27
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 1. Juni 1999		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 09/06/1999
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bacon, A

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00594

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 8103510     A	10-12-1981	AT     400372 B	27-12-1995
		AT     236684 A	15-04-1995
		AT     377028 B	25-01-1985
		AT     900281 A	15-06-1984
		CH     656656 A	15-07-1986
		CH     659145 A	31-12-1986
		DE     3121484 A	29-04-1982
		EP     0053183 A	09-06-1982
		FR     2484920 A	24-12-1981
		GB     2089385 A, B	23-06-1982
		JP     2012197 B	19-03-1990
		JP     57500922 T	27-05-1982
		SE     450779 B	27-07-1987
		SE     8107670 A	21-12-1981
		US     4451521 A	29-05-1984
		US     4598205 A	01-07-1986